

## OPTICAL FILM, OPTICAL RETARDATION FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING THESE

**Publication number:** JP2003029040 (A)

**Publication date:** 2003-01-29

**Inventor(s):** HOSOI MASAHIRO; NAGOSHI TAMIAKI; SHIBATA JUNICHI; HACHIMAN KAZUO; HIROTA MINORU

**Applicant(s):** TEIJIN LTD

**Classification:**

**- International:** G02B5/30; B29C41/28; B29C55/02; C08J5/18; B29K69/00; B29L7/00; G02B5/30; B29C41/00; B29C55/02; C08J5/18; (IPC1-7): G02B5/30; B29C41/28; B29C55/02; C08J5/18; B29K69/00; B29L7/00; C08L69/00

**- European:**

**Application number:** JP20010217829 20010718

**Priority number(s):** JP20010217829 20010718

**Abstract of JP 2003029040 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a film for optical use and a method for manufacturing the film having high heat resistance and high transparency, no fine projections or dents on the film surface and having controlled optical characteristics. **SOLUTION:** The optical film consists of a polycarbonate resin prepared by copolymerizing 9,9-bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)fluorene and 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)propane and has 20 to 1,000  $\mu\text{m}$  thickness,  $\geq 80\%$  transmittance for all rays and  $\leq 20$  particles/mm<sup>2</sup> minute projections on the surface. The film is manufactured in a drying process under the conditions of  $\leq 2.5 \text{ Kg/cm}^2$  tension in the traveling direction of the film and the environment temperature ranging from (Tg-50) deg.C to (Tg-5) deg.C, wherein Tg is the glass transition temperature (deg.C) of the polycarbonate resin.

.....  
Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

Partial Translation of JP2003029040

Publication Date: January 29, 2003

Application No.: 2001-217829

Filing Date: July 18, 2001

Applicant: TEIJIN LIMITED

Inventor: Masahiro HOSOI

Inventor: Tamiaki NAGOSHI

Inventor: Junichi SHIBATA

Inventor: Kazuo HACHIMAN

Inventor: Minoru HIROTA

[0021]

6. A retardation film formed of a polycarbonate resin material prepared by copolymerizing 9,9-bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl) fluorene and 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propane; characterized in that

the retardation film has a thickness thereof ranging from 20 to 1,000 micrometers, and a light transmittance rate thereof for all rays no smaller than 80 percents, and that in a width direction of the retardation film, the film has a distribution of retardation values (R) thereof no more than 5 nanometers, and minute spots (r) thereof no more than 2 nanometers.

[0027]

Since the above polycarbonate resin material according to the present invention has a high heat resistance, it is of advantage to improve the endurance during the process for treating the film depending on

applications of the film. From a viewpoint of the heat resistance, the film formed of such a polycarbonate resin material has a Tg (glass transition point temperature) value thereof normally no smaller than 180 degrees of centigrade, more preferably no smaller than 190 degrees of centigrade, and still more preferably no smaller than 200 degrees of centigrade. In general, when treating a plastic electrode substrate with an anisotropic conductive film, this substrate is treated at a temperature lower by 30 to 40 degrees of centigrade than Tg of the plastic film. If the polycarbonate film according to the invention is used, a treatment temperature of the substrate can be substantially increased, compared with the case where BPA-PC (Tg = 160 degrees of centigrade) is used. This contributes to efficiency of manufacture, as well as stability of a quality level, of the product.

[0107]

(13) Determination of distribution and spots of the in-plane retardation of the retardation film

A retardation film, manufactured by extending an optical film according to the invention, was measured across an entire width thereof at intervals of 5 millimeters. The distribution of retardation values (R) of the retardation film was determined in following manners: first, a difference (range, R) between maximum and minimum values was calculated for retardation values measured at intervals of 5 millimeters across an entire width of the film, so that this difference (range, R) makes a reference value of uniformity (unit: nanometer). The minute spots (r) of the film were determined in following manners: first, a difference value of the retardation

values between adjacent points of a certain measured value of retardation (i.e. a difference of the retardation values within a distance of 10 millimeters) was calculated. Then, the maximum value of the measured difference values was assumed as the maximum value of the retardation at minute sections in the film (minute spots (r)), so that this value makes a reference value of uniformity (unit: nanometer). If this value is too large when seeing the film sandwiched by two polarizing plates, a portion at the minute sections sometimes looks like a linear and colored spot. Sampling the film was performed across an entire width thereof. In the case of sampling across a length of the film, this was done across a length of one meter.

..

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-29040

(P2003-29040A)

(43) 公開日 平成15年1月29日 (2003.1.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30	2 H 0 4 9
B 2 9 C 41/28		B 2 9 C 41/28	4 F 0 7 1
55/02		55/02	4 F 2 0 5
C 0 8 J 5/18	CFD	C 0 8 J 5/18	CFD 4 F 2 1 0
// B 2 9 K 69:00		B 2 9 K 69:00	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-217829(P2001-217829)

(22) 出願日 平成13年7月18日 (2001.7.18)

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 細井 正広

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社松山事業所内

(72) 発明者 名越 民明

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社松山事業所内

(74) 代理人 100077263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学用フィルム、位相差フィルム及びそれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高耐熱、高透明で、フィルム表面の微細な突起や押し傷のない、光学特性を制御した光学用途のフィルム、及びその製造方法を提供することにある。

【解決手段】 9, 9-ビス- (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) フルオレンと2, 2-ビス- (4-ヒドロキシフェニル) プロパンとを共重合させたポリカーボネート樹脂よりなるフィルムであって、厚さが20~1000  $\mu$ m、全光線透過率が80%以上、かつ表面の微小突起数が20個/平方mm以下である光学用フィルム。フィルムの走行方向の張力を2.5Kg/平方cm以下とし、かつ雰囲気温度を(Tg-50)℃~(Tg-5)℃とする乾燥工程により製造する(ただし、Tgはポリカーボネート樹脂のガラス転移点温度(℃)である)。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 9, 9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレンと2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとを共重合させたポリカーボネート樹脂よりなるフィルムであって、厚さが20～1000 $\mu$ m、全光線透過率が80%以上、かつ表面の微小突起数が20個/平方mm以下である光学用フィルム。

【請求項2】 波長589.3nmにおけるフィルム面内方向のレターデーション値(R<sub>e</sub>. 1)が20nm以下、かつフィルム面内の遅相軸角度の幅方向分布が±10°以内である請求項1記載の光学用フィルム。

【請求項3】 波長589.3nmにおけるフィルム厚み方向のレターデーション値(R<sub>e</sub>. 2)が60nm以下である請求項1または2記載の光学用フィルム。

【請求項4】 塩化メチレンを溶媒として用いて流延製膜法により製造されたものである請求項1～3のいずれかに記載の光学用フィルム。

【請求項5】 9, 9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレンと2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとを共重合させたポリカーボネート樹脂よりなり、厚さが20～1000 $\mu$ m、全光線透過率が80%以上、かつ表面の微小突起数が20個/平方mm以下である光学用フィルムを流延製膜法により製造する方法であって、フィルムの走行方向の張力を2.5Kg/平方cm以下とし、かつ雰囲気温度を(T<sub>g</sub>-50)℃～(T<sub>g</sub>-5)℃とする乾燥工程を含むことを特徴とする光学用フィルムの製造方法(ただし、T<sub>g</sub>はポリカーボネート樹脂のガラス転移点温度(℃)である)。

【請求項6】 9, 9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレンと2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとを共重合させたポリカーボネート樹脂よりなる位相差フィルムであって、厚さが20～1000 $\mu$ m、全光線透過率が80%以上、フィルムの幅方向においてレターデーション値の分布(R)が5nm以下でかつ微小斑(r)が2nm以下であることを特徴とする位相差フィルム。

【請求項7】 波長589.3nmにおけるフィルム面内方向のレターデーション値(R<sub>e</sub>. 1)が50nm以上であることを特徴とする請求項6記載の位相差フィルム。

【請求項8】 9, 9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレンと2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとを共重合させたポリカーボネート樹脂よりなり、厚さが20～1000 $\mu$ m、全光線透過率が80%以上、フィルムの幅方向においてレターデーション値の分布(R)が5nm以下でかつ微小斑(r)が2nm以下である位相差フィルムを製造する方法であって、ポリカーボネート樹脂よりなり、流延

製膜法により製造し、かつ溶媒を0.5～5重量%含有したフィルムを用い、これを延伸することを特徴とする位相差フィルムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光学的に透明で、かつ高い耐熱性を有し、制御された光学特性を持つ光学用フィルムに関する。より具体的には、特定の芳香族ポリカーボネートよりなり、液晶表示装置などの偏光を用いた光学系に用いられる低位相差を有する等方性の光学用フィルム、液晶パネル用の位相差補償フィルム等として有用な位相差フィルム、およびそれらの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、表示材料分野において、ノートパソコン、ワードプロセッサ、携帯情報端末などに代表されるような小型・軽量という特徴を生かした液晶ディスプレイや、エレクトロニクスディスプレイが多く用いられている。

【0003】この技術分野では耐熱性、光学透明性、等方性並びに表面の均質性を生かした光学用ガラスが表示装置用基板材料として主として用いられてきた。

【0004】近年、液晶電極基板、エレクトロニクス素子用電極基板等の一部が、特に、携帯機器のディスプレイ向け等に、軽量化・透明性を生かして、各種プラスチックフィルムの応用が検討され、実用化も進められている。

【0005】プラスチックフィルムのガラスに優れる点として、軽い、割れない、フレキシブル、湾曲させることができる、透明、そして、厚みのある程度自由に変わることができるなどが知られている。表示装置用以外にも光学等方性のプラスチックフィルムは偏光板の保護用フィルム、光ディスクの表面保護用フィルム等に用いられることも提案されている。

【0006】従来、これらのフィルムとして、ビスフェノールAからなるポリカーボネート(BPA-PC)樹脂を用いたものが称揚されてきた。BPA-PCは高分子樹脂の中でも比較的T<sub>g</sub>が高く、耐熱性が高いプラスチックであるが、より高い耐熱性の要求される用途が増大している。例えば、プラスチックの電極基板としてこのフィルムを用いる場合、素子を異方導電フィルムを用いて熱圧着して配線する工程があるが、高速生産のためにより高い温度での接続処理がなされたり、また、このようなプラスチックフィルムの加工、例えば各種機能性被膜のコーティングや電極膜などの性能向上にともない、加工温度や生産速度をあげる場合が増大している。このような際に、このプラスチック製のフィルムが熱変形を受けて、収縮したり、カールしたりするなどの不都合を生じることがあった。

【0007】一方、延伸配向されたBPA-PCフィルムも位相差フィルムとして多用されているが、この用途においても、高透明性、高耐熱性、高度均一性や、無欠点であることが要求されている。この場合位相差フィルムが従来よりも使用

環境温湿度の高い、たとえば車載用の各種のディスプレイに用いられるようになったためより耐熱性の高い材料で形成された位相差フィルムが必要とされている。

【0008】また、BPA-PC樹脂はポリカーボネートの中では、溶媒結晶化を比較的起こし易いという特徴を有する、このためか比較的厚いフィルムの表面には微小な突起を形成しやすい。このため透明性に優れた比較的厚いフィルムまたはシートを溶液製膜法で作るのが難しいという問題もあった。フィルム基板を、例えば、液晶表示装置の電極基板に用いる場合、液晶が封入された基板間距離をスペイサーによって一定に保つ必要がある、電極基板の剛性が小さい場合にはこのスペースを一定に保ち難い問題もおこる場合がある。剛性はフィルムの厚みの3乗に比例するからフィルムの厚みをより厚くすることによって解決することも考えられる。このような際にフィルム厚みを容易に厚く出来ることは大きな利点になる。

【0009】BPA-PCの比較的厚いフィルムの裁断片等を粉碎して溶媒に再溶解し、回収使用した場合、得られる溶液の透明性が損なわれやすく、従ってフィルムの透明性が向上しないという問題もある。フィルムを粉碎し、回収のために溶媒に再溶解しても粉碎前のフィルムに生じた微小な結晶は充分には溶解しない場合が多い。また、フィルム粉碎時の発熱や剪断力によって溶媒に溶けにくいものができることがある。これらが、溶液のベーズを上昇させ、これから得られるフィルムの透明性を損ねることがある。

【0010】得られたBPA-PCからなるフィルムの表面を顕微鏡下で詳細に観察すると直径約1~3 $\mu$ mの表面欠点が数千個/1平方ミリメートル存在することがある。この欠点の出現頻度は、フィルムの厚みを厚くするほど多く、支持体に樹脂溶液が接触した面に多く、溶液製膜のキャスト工程における製造条件にも幾分依存して変化する。

【0011】このような高分子樹脂に特有な特性（溶液から結晶化し易い）から生じる欠点以外に、従来の製膜では、製膜の工程中の軟らかいフィルム表面がローラー表面に付着した微細な汚れや塵や埃に押されてできる形状が比較的なだらかな、数百 $\mu$ mに及ぶ大きさの窪み状の欠点を生じることがある。

【0012】これらの欠点（樹脂の溶媒結晶化により生じたフィルム面の微細な突起や工程中のロール表面付着物などから発生する欠点を言う、後者を以後押し傷と称する）はプラスチック電極基板の金属電極薄膜に欠陥を生じたり特性の不均一を生じる原因となる。また、光ディスクの表面保護フィルム用途においては信号の欠落の原因になる。BPA-PCは多用されているが、上記のような問題は解決されていないのが現状である。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の主な目的は、高耐熱、高透明で、フィルム表面の微細な突起や押し傷のない、光学特性を制御した光学用途のフィルム、及び

その製造方法を提供することにある。

【0014】また本発明の他の目的は、耐熱性、表面性、光学特性に優れた光学用フィルム、及び位相差フィルムを提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意検討し、BPA-PCポリカーボネートの製膜技術を改良して、特定の構造のポリカーボネートからなるフィルムが上記特性を有し、特に、優れた表面性を有する光学用に好適なフィルムを与えることを見だし本発明に到達したものである。

【0016】すなわち、本発明は次のとおりのものである。

1. 9, 9-ビス- (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) フルオレンと2, 2-ビス- (4-ヒドロキシフェニル) プロパンとを共重合させたポリカーボネート樹脂よりなるフィルムであって、厚さが20~1000 $\mu$ m、全光線透過率が80%以上、かつ表面の微小突起数が20個/平方mm以下である光学用フィルム。

【0017】2. 波長589. 3nmにおけるフィルム面内方向のレターデーション値(R<sub>e</sub>. 1)が20nm以下、かつフィルム面内の遅相軸角度の幅方向分布が $\pm 10^\circ$ 以内である上記1の光学用フィルム。

【0018】3. 波長589. 3nmにおけるフィルム厚み方向のレターデーション値(R<sub>e</sub>. 2)が60nm以下である上記1、2の光学用フィルム。

【0019】4. 塩化メチレンを溶媒として用いて流延製膜法により製造されたものである上記1~3の光学用フィルム。

【0020】5. 9, 9-ビス- (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) フルオレンと2, 2-ビス- (4-ヒドロキシフェニル) プロパンとを共重合させたポリカーボネート樹脂よりなり、厚さが20~1000 $\mu$ m、全光線透過率が80%以上、かつ表面の微小突起数が20個/平方mm以下である光学用フィルムを流延製膜法により製造する方法であって、フィルムの走行方向の張力を2. 5Kg/平方cm以下とし、かつ雰囲気温度を(T<sub>g</sub>-50) $^\circ$ C~(T<sub>g</sub>-5) $^\circ$ Cとする乾燥工程を含むことを特徴とする光学用フィルムの製造方法（ただし、T<sub>g</sub>はポリカーボネート樹脂のガラス転移温度( $^\circ$ C)である)。

【0021】6. 9, 9-ビス- (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) フルオレンと2, 2-ビス- (4-ヒドロキシフェニル) プロパンとを共重合させたポリカーボネート樹脂よりなる位相差フィルムであって、厚さが20~1000 $\mu$ m、全光線透過率が80%以上、フィルムの幅方向においてレターデーション値の分布(R)が5nm以下でかつ微小斑(r)が2nm以下であることを特徴とする位相差フィルム。

【0022】7. 波長589. 3nmにおけるフィル

ム面内方向のレターデーション値 (Re. 1) が50nm以上であることを特徴とする上記6の位相差フィルム。

【0023】8. 9, 9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレンと2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとを共重合させたポリカーボネート樹脂よりなり、厚さが20~1000μm、全光線透過率が80%以上、フィルムの幅方向においてレターデーション値の分布(R)が5nm以下でかつ微小斑(r)が2nm以下である位相差フィルムを製造する方法であって、ポリカーボネート樹脂よりなり、流延製膜法により製造し、かつ溶媒を0.5~5重量%含有したフィルムを用い、これを延伸することを特徴とする位相差フィルムの製造方法。

【0024】

【発明の実施の形態】以下本発明について更に詳しく説明する。

(ポリカーボネート) 本発明の光学用フィルムは、9, 9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(BCF)と2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(BPA)とを共重合させたポリカーボネート樹脂(以下、BCF-PCと言うことがある)より実質的になる。

【0025】かかるポリカーボネート樹脂(BCF-PC)は、モノマーとしてBCFとBPAとを共重合した共重合体であり、この共重合体における組成は、BCF20モル%ないし80モル%とし、BPAの割合を80モル%ないし20モル%としたものが好適である。特にBCFの割合を30モル%ないし70モル%、BPAの割合を70モル%ないし30モル%としたものが耐熱性や、得られるフィルムの特性の点から好ましい。

【0026】この共重合体において、フィルムの耐熱性として、ガラス転移点温度(Tg)の値で評価すると、BCF/BPAの共重合モル比が30/70の場合にTgは195℃であり、BCF/BPA共重合モル比が70/30の場合には230℃である。本発明で用いられるBCF-PC樹脂は、BCFとBPAとの共重合比を変えることによって、Tgを変化させることができる。

【0027】本発明で用いられる上記ポリカーボネートは耐熱性が高いので、フィルムを用途に応じた加工を施す加工プロセスでの耐久性を高めるうえで有利である。耐熱性の面からは、かかるポリカーボネートからなるフィルムのTgが、通常180℃以上、好ましくは190℃以上、さらに好ましくは200℃以上がよい。一般にプラスチック電極基板を異方導電フィルムで処理する場合、プラスチックフィルムのTgよりも30~40℃低い温度で処理する。本発明におけるポリカーボネートフィルムを用いればBPA-PC(Tg=160℃)を用いる場合と比べて処理温度を大幅に上げることができる為、生産の効率と品質の安定に寄与できる。

【0028】この共重合体は、耐熱性、製膜性等を微妙に制御するために、上記2つのモノマー以外に少量成分(例えば全体の20モル%以下)として他のビスフェノールが共重合されていてもよい。

【0029】(ポリカーボネートの分子量) 本発明で用いられるポリカーボネート(BCF-PC)の塩化メチレン溶液にて測定した比粘度は0.55以上、より好ましくは0.60以上、さらに好ましくは0.62以上である。比粘度は溶液の好ましい流動特性を得るためにある程度高いことが必要である。しかし、比粘度が高すぎる、すなわち、分子量が高すぎる場合には溶液粘度が高すぎる結果となり、溶液製膜操作が難しくなるので好ましくない。

【0030】(フィルム特性) 本発明における共重合ポリカーボネートからなる光学用フィルムは、厚さが20~1000μm、全光線透過率が80%以上、かつ表面の微小突起数が20個/平方mm以下であることを特徴とするものである。

【0031】フィルムの厚さについては、厚さが20~1000μmの範囲である。厚さが薄くなりすぎると取り扱いに支障を生じるとともに、例えば、LCD等の電極基板として使う際、基板の間隔を一定に保てないなどの不都合を生じる、さらに、微小張力でフィルム自体が引き延ばされ、位相差が増加(変化)しやすいという不具合を生じる。

【0032】一方、厚くなりすぎると、ロールの形状で連続的に取り扱うことが難しくなるという問題がある。好ましい厚さは30~750μmであり、さらに好ましくは50~500μmである。

【0033】また、厚さのばらつきは小さいほうが良い。ばらつきはフィルム厚さにより変化するが、厚さに対して、ばらつきの範囲は好ましくは5%以下、より好ましくは3%以下、更に好ましくは1%以下である。ここで、5%とは、厚さ100μmのフィルムにおいて厚さの最大値と最小値の差が5μmであるとする。

【0034】全光線透過率については高い方が望ましく80%以上である。光学用フィルムの全光線透過率が低くなりすぎると、各種の光学用途のフィルムとして用いるのが困難になる。全光線透過率は、全光線透過率および特定波長での透過率のいずれも重要であるが、とくに550nmでの光線透過率は、人間の視覚感度が最も高い波長であるため重要である。この波長の透過率が低いと、たとえ全光線透過率が高くても視覚的に暗くなりやすい。また、波長400nm付近での光線透過率はやはり高めれば高いほど良い。これはフィルムを例えば光ディスクの保護フィルム(膜)として用いた場合に光源の波長400nm付近の光をよく透過させるためである。全光線透過率は好ましくは85%以上である。

【0035】透明性の点においては光線透過率に関連するものとしてヘイズがある。ヘイズもLCD等の表示特性に影響を与えることが多く、本発明の光学用フィルム



のヘイズは、好ましくは0.5%以下、より好ましくは0.3%以下、さらに好ましくは0.2%以下である。

【0036】本発明によれば、本発明で用いられるポリカーボネートから溶液製膜されたフィルムには、驚くべきことに、比較的厚さの厚いものであっても表面の微細突起がほとんど形成されないで、フィルムの表面は極めて平坦である。本発明の光学用フィルムは、少なくとも一方の表面の微小突起数が20個/平方mm以下、好ましくは10個以下、さらに好ましくは5個以下である。ここでかかる微小突起は円形とみなしたときに大きさが直径で3 $\mu$ m程度以下のものをいう。大きさは小さい方が好ましいが、下限は約1 $\mu$ m程度である。本発明者らの検討によれば、上記ポリカーボネートを用いてフィルムを作成し、これを粉碎し、溶媒に再溶解してもその溶液のヘイズがほとんど上昇しない（従って、これより得られたフィルムのヘイズも上昇しない）ため回収フィルムを無駄なく使用することができる。これは、本発明のポリカーボネートフィルムが塩化メチレンなどの溶媒から結晶化を殆ど起こすことがなく、粉碎時にも熱や剪断力による分子配向を起こしにくく、溶媒に溶解しにくい構造のものを作らないためと考えられる。フィルム表面の平坦性が優れるのは、このようなことが関係しているものと推定される。また分子構造的には、9,9-ビス-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン構造における、メチル基とフルオレン環との相互作用、それらと溶媒との相互作用等が関係して分子同士の凝集が起こりにくいことも予想されるが、詳細は不明である。

【0037】例えば、上記ポリカーボネート(BCF/BPA共重合比70/30)の18重量%塩化メチレン溶液を鏡面研磨したステンレス板に(液膜)厚みを変えてキャストし、室温下で自然乾燥させて得られたフィルムの顕微鏡表面観察をしたところ、フィルムの厚みが3mm程度以上に厚くても微小突起や表面の白化は観察されなかった。一方比較のために粘度平均分子量が38000であるBPA-PCについて同様に検討した。この場合にはフィルム厚みが約100 $\mu$ m以上では表面に微小突起が数多く形成され、さらにフィルムが厚い場合には白化し、その表面が粗れる現象が起こった。

【0038】このように9,9-ビス-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレンと2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとをモノマー成分とする共重合ポリカーボネートを用いると、後述する耐熱性、透明性が良好で、表面の平坦性が極めて高い位相差フィルムが提供される。

【0039】本発明の光学用フィルムは、光学等方性が高いことも特徴であり、厚さと複屈折の積で表わされる位相差(Re.1)としては、波長589.3nmにおいて好ましくは20nm以下である。特に電極基板用途などの高い等方性を要するフィルムとして用いる場合に

においては、Re.1は10nm以下であることがより好ましく、8nm以下であることがさらにより好ましく、5nm以下が特に好ましい。この値は限りなくゼロに近いのが理想である。

【0040】また、フィルム平面内の光軸のばらつきは、位相差のばらつきや視野角特性のばらつきを大きくするため、これを低く制御することが望まれる。本発明の光学用フィルムはRe.1が20nm以下と小さく、かつ光軸のばらつきが $\pm 10$ 度以下であることが好ましい。より好ましくは $\pm 5$ 以下である。用途により許容値が変動するが、光軸のばらつきが大きくなりすぎると、本発明の光学用フィルムの主要な用途であるLCDに用いるのが困難となる。ここで、フィルム平面内の光軸とは、フィルム面内の遅相軸をいい、フィルム平面に平行でかつ屈折率の最大の方を意味する。

【0041】本発明の光学用フィルムは、前記特性に加えて、フィルムの厚み方向のレターデーション値(Re.2)が波長589.3nmにおいて60nm以下であると、三次元の等方性が高く液晶表示装置における視野角特性が良好である。Re.2のより好ましい値は40nm以下であり、さらに好ましい値は20nm以下である。

【0042】本発明の光学用フィルムは、表面性に優れており、フィルムのRa(中心線平均表面粗さ)で表わした表面性が、好ましくは5nm以下、より好ましくは3nm以下である。表面性が良好なので、光ディスク表面を被覆する保護フィルム、液晶表示装置用基板として好適である。

【0043】また本発明の光学用フィルムは、熱的に高い安定性を有するので、特に光ディスク表面を被覆する保護フィルム、液晶表示装置用基板、EL用基板用途に好適である。この高い安定性の指標として、本発明の光学用フィルムは160℃における熱寸法変化率が読み取り顕微鏡で測定したときに、好ましくは0.08%以下であり、より好ましくは0.05%以下である。

【0044】(光学用フィルムの製造方法)次に、本発明の光学用フィルムを製造する方法について述べる。本発明の光学用フィルムの製法にはとくに限定はなく、例えば溶液製膜法、熔融押出法等を挙げることができるが、位相差が低く、光学等方性のフィルムを得やすいという観点から、溶液製膜法が好適である。溶液製膜法は、単に、フィルム中の異物が少ない、低位相差のフィルムを得やすいというほかに、フィルムの表面性が良好で厚さのばらつきが少なく、そして極めて平坦なフィルムを得ることができる点でもすぐれている。以下、この溶液製膜法について詳述する。

【0045】(溶解溶媒)溶液製膜法に用いることのできる溶媒は、公知の溶解溶媒から選択することができるが、中でも、塩化メチレンや1,3-ジオキソラン、並びにその混合物などが好適な溶媒である。また、アルコール

やキシレンなどのポリカーボネートの非溶媒を少量混合して副溶媒として用いるのは好ましい方法である。これによって溶媒の蒸発速度を制御し、表面性のすぐれたフィルムを得たり、フィルムを延伸するときの副溶媒としての作用を得ることができる。これらの溶媒は、通常のフィルム生産においては、水を極力含まないのが好ましい。溶媒として塩化メチレンを用いる場合はその水分率が50ppm以下、より好ましくは30ppm以下とするのが良い。この溶媒の脱水(乾燥)は通常知られているモレキュラーシーブを充填させた脱水装置によって実施できる。

【0046】溶液製膜法に用いる溶液のポリマー濃度としては、10~40%(重量%、以下同様)の範囲が好適である。溶液中の上記ポリカーボネートの濃度が低すぎるばあい、揮発すべき溶剤量が多くなるため効率的でない、また、溶液粘度が小さくなりすぎて、均質なフィルムを得られないことがある。一方、溶液中のポリカーボネート濃度が高すぎる場合は、溶液粘度が高くなり、均質な流延が行なわれにくくなるほか、溶液がゲル化しやすくなり、フィルム中の異物の原因となることがあるため好ましくない。溶液を流延する前に平均目開き1~10 $\mu$ m程度のフィルターを通すことが、溶液中の異物やゲル状物をフィルムに混入させないために好ましい。

【0047】(溶液製膜の支持体)溶液製膜法において上記溶液をキャストする支持体としては従来公知のものを適用できる。例えば、ポリエステルフィルムや、極めて高度に研磨した面を持つスチールベルトをあげることができる。本発明の光学用フィルムにおいては表面を超平坦な状態で得るためには後者を用いるのが特に好ましい。十分に鏡面研磨したスチールベルトをキャスト支持体として用いる場合、LCD用途等の基板表面を平坦にすることができ、表示斑を著しく低減することができる。支持体表面のRa(中心線平均表面粗さ)で表わした表面性は、好ましくは5nm以下、より好ましくは3nm以下である。

【0048】(製膜工程)本発明の光学用フィルムは、上記溶液を用いて、例えば次のような複数の工程を経ることにより製造することができる。

【0049】(工程1:流延~乾燥1~剥離)この工程においては、一方向に走行する連続した支持体上に、BCF-PCを溶解した上記溶液を連続的に流延する。この結果該支持体上に液膜が形成される。ついで該液膜はある程度乾燥させ、溶媒を含むゲル状のフィルムとし、その後該支持体よりかかるフィルムを剥離する。流延された液膜はいくつかの区画に仕切り各区画の乾燥条件(熱風温度、風速など)を変えることができるオープンを用いて乾燥する。なお、乾燥の際の温度は液膜、フィルム及びそれらの周辺の雰囲気温度とし、雰囲気温度は熱風の温度で代表する。

【0050】第1区画では、支持体上にキャスト直後の

液膜は極力表面の乱れが生じないように、いわゆるレベリング斑が生じないように乾燥する。加熱の方法は乾燥効率を上げるために流延された液膜を、熱風で乾燥する方法や支持体の反液膜面を熱媒で加熱する方法を取る。取り扱いの容易さから熱風を用いるのが好ましい。

【0051】キャスト直後のベルト表面の温度、並びに雰囲気温度は樹脂の溶解溶媒の沸点以上に上げないようにしなければならない。沸点以上に液膜の温度を上げると溶媒の突沸による気泡がフィルムに発生する結果となる。溶媒が塩化メチレンの場合、その温度は40℃以下、好ましくは30℃以下である。

【0052】次の第2区画では、40~45℃とし、液膜中の塩化メチレンの濃度が30~35重量%程度になるまで乾燥して液膜の変形が起こらないようにするのがよい。

【0053】第3区画においては45~50℃とし、フィルム中の溶媒量は20~25重量%程度となるまで乾燥するのがよい。

【0054】また、第4の区画においては、乾燥温度を50~55℃とし、このときのフィルム中の溶媒量(残留溶媒量)を18~24重量%とするのがよい。

【0055】第5の区画においては十分冷却し、例えば13~17℃として乾燥を進めたのちフィルムを支持体より剥ぎ取るのがよい。

【0056】支持体より剥離するときのフィルム中の残存溶媒量は支持体の種類やポリカーボネートの共重合組成により最適量が異なるが、多くとも22重量%以下、好ましくは20重量%以下、より好ましくは15重量%以下が本発明の光学用フィルムを得るのに適している。特に35重量%を超す過大な溶媒量がフィルム中に残存すると、支持体からの剥離がしにくくなるほか、フィルムの強度が不足し搬送により延伸を受けることがあるため好ましくない。

【0057】一方、支持体上でフィルムの乾燥を促進させすぎると、溶媒蒸発に伴う収縮応力がフィルムに働くため、流延支持体からフィルムが自然に剥離して平面性を損なってしまうので好ましくない。好ましい条件で支持体から剥離したフィルムの屈折率を測定すると、 $n_x$ (フィルム走行方向の屈折率)、 $n_y$ (走行方向に直角の屈折率)、 $n_z$ (厚み方向の屈折率)としたとき、 $n_x$ と $n_y$ とはほぼ等しく、 $n_z$ が $n_x$ や $n_y$ よりも幾分小さくなっていて、光学的には比較的に等方性の良いフィルムとなる。なお、剥離させるときフィルムに過大な張力や不均一な張力をかけないように注意する。例えば、スチールベルト支持体から剥離するときのフィルムにかかる張力はフィルムの厚み100 $\mu$ m、フィルムの幅1000mmに換算すると、3~7Kg/平方センチメートルである。

【0058】剥離の張力が低すぎる場合、支持体に密着したフィルムを剥離して、搬送することは通常出来ない。また、張力が高すぎる場合はフィルムが引き伸ばされながら支

持体から剥離することがあるので品質の均一なフィルムを得ることが困難である。

【0059】流延、剥離工程を経たフィルムは上記のごとく残存溶媒をかなり含んでいるため、この残存溶媒を更に乾燥させ取り除く必要がある。

【0060】（工程2：乾燥2）支持体から剥離したフィルムは残存溶媒をかなり含んでいる。かかるフィルムを平面性を保ちながら更に乾燥させるために例えば一般には、テンター法や、フロート法あるいはロール搬送法が用いられる。この乾燥工程において、急激な乾燥（温度上昇）は残存溶媒の突沸を招き気泡を生じるので、この問題が起こらないよう段階的に温度を上昇させる必要がある。フロート法あるいはロール搬送法はフィルムの幅方向が固定されないため、溶媒蒸発によるフィルム幅の収縮を伴いフィルムに皺を生じたりして、滑らかにフィルムを搬送させることが難しい、特にロール搬送法ではロールと軟弱なフィルムとが接触して走行するためにフィルムに押し傷等の表面欠点を生じやすい、このため支持体より剥離した直後のフィルムを乾燥するためにはあまり適していない。

【0061】テンター法は、フィルムの両端をピンあるいはクリップで支え、ピンあるいはクリップ間隔を拡張制御することによって溶媒乾燥に伴うフィルム幅の収縮を抑制して乾燥することができるので好ましい。

【0062】このテンター法により乾燥させたフィルムの屈折率は $n_x$ が $n_y$ より幾分高くなり、 $n_z$ が両者より幾分低くなっている。即ち、フィルム走行方向の分子配向が僅かに増大する。また、この工程を通過させたフィルムの残存溶媒量を2～8重量%とするように乾燥させれば、僅かな張力では変形しにくくなり、また、フィルムの表面硬度も高くなるので、次の工程3における乾燥の際、ロール等の表面と接触しても押し傷等の表面欠点を生じにくくなる他、ロール搬送がしやすくなる。

【0063】（工程3：乾燥3）本工程により、フィルム中の残存溶媒量が所望の値になるように乾燥させる。本発明においては、上記工程2（特にテンター法）により乾燥させたフィルムを更にロール懸垂型乾燥機（ロール搬送乾燥機の種類）により乾燥させるのがよい。これは乾燥空気オープンの中に多数のロールを上下に平行に並べ、そこにフィルムを巻きかけて走行させるようにした構造の乾燥機である。一般には乾燥空気の温度を逐次上げるようにオープンをいくつか分割させた構造のものとする。非常に等方性に優れたフィルムを得る場合には、この工程において、フィルムの最終の乾燥と屈折率制御（光学特性制御）とを行なうことができる。

【0064】かかる等方性のフィルム（理想的には屈折率 $n_x$ 、 $n_y$ 及び $n_z$ が等しいフィルム）を得るには、比較的高い温度の下に低い張力で熱処理（乾燥）することが重要である。熱処理の温度は、本発明に用いるポリカーボネート樹脂のガラス転移温度を $T_g$ とするとき、

通常（ $T_g - 50$ ）℃～（ $T_g - 5$ ）℃である。また、そのときのフィルムに掛ける張力は、1m幅、フィルム厚み100 $\mu$ mに換算すると2.5Kg/平方cm以下、より好ましくは2Kg/平方cm以下である。張力の下限は低い方がよいが0とすることは物理的に難しく、現実的には0.5Kg/平方cmより大きく2.0Kg/平方cm程度かそれ以下である。加熱の温度と張力とは $T_g$ を考慮して決める必要がある。加熱温度を高くして、かつ、張力を高くした場合フィルムは延伸される状態となり、等方性が損なわれる。また、張力を2.5Kg/平方cm以下に下げることができても温度が低すぎれば等方化の効果はなくなる。

【0065】ここでいうフィルムに掛ける張力とは、ロール懸垂型乾燥機の個々のロールをフィルム搬送により回転させるための全体の力のことである。従って個々のロールの回転抵抗を極力小さくする軸受けの構造としたり、テンデンシー化（補助回転力を与えたロール）することも必要である。搬送ロールの回転抵抗が高すぎる場合にはロール上でフィルムが滑りスクラッチを発生させることがある。また、フィルムの厚みが大きい場合は搬送ロールの径も大きくするのが好ましい。この径が小さすぎるとフィルムの剛性のためにフィルムがロール表面に十分に密着して走行しないため、フィルムに皺やスリキズを生じたりして、走行が出来なくなることがある。搬送ロールの好ましい直径は100mm～500mmである。とりわけ100mm～200mmが好ましい。搬送ロールの表面は硬質クロムメッキし鏡面研磨したものとするのがよい。

【0066】フィルムの残存溶媒量が所望の値に達しない場合は、更に乾燥すればよい。ただし、このときフィルムに掛ける張力と温度とは一度等方化されたフィルムを変形させて、等方性を損なうような条件であってはならない。

【0067】等方化されたフィルムロールを得るには、通常、この工程で処理されたフィルムを室温まで冷却し、ついで、マスキングフィルムと共巻きしてフィルムロールを得るか、フィルムの両端にナールリングを付与してフィルムロールを得る。

【0068】なお、この工程で得られたフィルムを、つづいて更に延伸工程に付して延伸して位相差フィルムを得る場合もあるが、その際にも、延伸前のフィルムが極力等方化されていることは、均一なレターションの位相差フィルムを得る上で重要である。

【0069】先に述べたフィルムの押し傷による表面欠点は、通常この乾燥3の工程の初期で起こる場合が多い。キャストされ、支持体から剥離された直後のフィルムは直ちにピンテンター（乾燥2）に通膜されるため、その表面は直接ロール等の表面に接触しない状態で乾燥される。このため、フィルム表面の押し傷は形成され難い。

【0070】ピンテンターを通過したフィルムは乾燥3の初期にあたる最初の区画に送りこまれる。この工程において、ある程度の量の溶媒を含んだフィルムがその表面硬度が十分に高くない状態でロール表面（温度は雰囲気温度と同じ）に接触するが、このときロール表面に僅かな埃、芥、などの異物が付着している場合には平坦であったフィルム表面に押し傷が形成されることがある。

【0071】溶媒を含んだフィルムの表面硬度と押し傷発生の有無との関係を調べた結果では、表面硬度を鉛筆硬度であらわせば、3Bよりも軟らかい場合に押し傷が生じやすいことが判明した。このため、乾燥3の工程に通膜する直前のフィルムの表面硬度（鉛筆硬度）を2B以上に硬くなるように乾燥2の工程で調整するのがよい。

【0072】かくして得られた本発明の光学用フィルムは、フィルム表面に押し傷状の欠点が極めて少なく、高度の平面性を有することも大きな特徴である。フィルム表面に存在する押し傷状の欠点とは、打痕とも称される欠点部分である。この欠点が本発明のような透明な光学用フィルムにある場合は、この欠点部に蛍光灯などの光を斜めから照射し、その反射光を目視することによって検出することができる。この欠点の大きさは輪郭が鮮明ではなく高さも高くないため特定し難いが、かかる欠点部を7に蒸着し、微分干渉顕微鏡で観察した場合には差渡し500 $\mu$ m以下、主に100～500 $\mu$ m程度のほぼ円形であった。この大きさの中で表面が緩やかにうねった形状をしているのが観察された。また、この欠点の中心部の表面には固いもので押し付けたと判断される傷が見出される場合もあった。本発明の光学用フィルムは、かかる押し傷状の欠点部分が、フィルム表面合わせて40個/平方メートル以下であり、好ましくは20個/平方メートル以下、さらに好ましくは10個/平方メートル以下である。

【0073】このように、本発明のフィルムは、平面性、表面性、透明性が良好であり、厚み斑が小さく、耐熱性に優れ、極めて光学的に等方性が高いものであり、液晶表示装置における液晶セル用基板、後述の位相差フィルム用原反フィルム、EL素子用基板、タッチパネル用基板など、種々の光学用途に有用である。特に、高い光学等方性、平面性、表面性を必要とする光ディスク表面を被覆する保護フィルムとして好適である。

【0074】かくして得られた本発明のフィルムは、残存溶媒量が0.3重量%以下のものは、LCD用基板、高密度光ディスクの保護層並びにEL素子用基板等に好適に用いることができ、残存溶媒量が0.5～5重量%のものは、後に示すような延伸工程に付して延伸を行なうことにより、優れた光学特性をもつ位相差フィルムを提供することができる。

【0075】（位相差フィルム）すなわち本発明によれば、9、9-ビス（3-メチル-4-ヒドロキシフェ

ニル）フルオレンと2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-プロパンとを共重合させたポリカーボネート樹脂よりなる位相差フィルムが提供される。

【0076】かかる位相差フィルムを構成するポリカーボネートは、上記で述べたものと同じである。

【0077】かかる位相差フィルムは、厚さが20～1000 $\mu$ m、全光線透過率が80%以上、フィルムの幅方向においてレターデーション値の分布（R）が5nm以下でかつ微小斑（r）が2nm以下であることを特徴とする。

【0078】フィルムの厚さ、全光線透過率、ヘイズ等のフィルム特性については、前記したものを満足するものである。

【0079】かかる位相差フィルムの波長589.3nmにおけるフィルム面内方向のレターデーション値は、通常50nm以上である。またこの位相差フィルムを $\lambda/4$ 板、 $\lambda/2$ 板、並びに $\lambda$ 板として用いる場合は、かかるレターデーション値は、148nm、280nm並びに、575nm程度の位相差値である。

【0080】本発明の位相差フィルムは、マクロに見たとき及びミクロに見たときのフィルム内におけるレターデーションの斑が少なく、又小さいことが特徴である。マクロな意味でのフィルムの幅方向におけるレターデーション値の分布Rは、好ましくは5nm以下、より好ましくは3nm以下、更に好ましくは2nm以下である。

【0081】またミクロな意味での位相差フィルムの幅方向におけるレターデーション値の微小斑rは好ましくは2nm以下、より好ましくは1nm以下である。

【0082】上記位相差フィルムを製造する方法は、特に制限はないが、前記光学用フィルムを圧延または延伸することにより製造することができる。位相差フィルムは前記の等方性の光学用フィルム（無配向フィルム）を延伸等の操作によりフィルム中のポリマー分子鎖が配向した配向フィルムである。前記光学用フィルムは表面の平坦性、表面性が高く、かつ極めて光学的に等方性が高いので、フィルム全体の位相差斑が小さく、品質が良好な位相差フィルムが提供される。以下、前記光学用フィルムを延伸工程を付して延伸することにより本発明の位相差フィルムを製造する方法を述べる。

【0083】（工程4：延伸前フィルム予熱）本発明の位相差フィルムを製造する際には、通常、前記乾燥3の工程に引き続いて延伸前のフィルム予熱工程に通膜する。

【0084】この工程では、フィルムにその両面から熱風を吹きつけて非接触加熱するフローティング法を用いる方法を好ましく挙げることができる。この非接触加熱によってフィルム中の残存溶媒をさらに減らし、またフィルム面内並びに厚み方向の均一性を上げたり、温度の均一化を図る。

【0085】本発明のBCF-PCの場合この熱風温度は、BCF-PC樹脂のT<sub>g</sub>を基準にすると（T<sub>g</sub>-5

0)℃乃至(T<sub>g</sub>+10)℃がよい。この加熱によりフィルムの残存溶媒量を5重量%以下となるように調整する。

【0086】(工程5:延伸)この工程では、フィルムにその両面から熱風を吹きつけて、非接触加熱するフローティング法を用いるのがよい。この非接触加熱によってフィルムが延伸される時にロール表面などでの接触によって発生することがあるスクラッチ等の表面欠点を生じさせない製膜ができる。

【0087】延伸はフィルムの走行方向に行い、1段階または2段階以上に分割して延伸する方法がレターデーションの均一化と光学特性(屈折率)の制御のために好ましい。

【0088】延伸倍率は、BCF-PC樹脂のT<sub>g</sub>を基準にすると(T<sub>g</sub>-15)℃乃至(T<sub>g</sub>-5)℃の雰囲気温度で延伸するのがよい。また、次工程においてさらに延伸を行なう場合には、雰囲気温度は(T<sub>g</sub>-10)℃乃至(T<sub>g</sub>)℃とするのがよい。延伸倍率は特に制限はないが、通常、1.1倍乃至4倍程度である。

【0089】(工程6:熱処理)延伸されたフィルムは、一旦冷却後、あるいは引き続き加熱して熱処理を施すのがレターデーションの均一化等のために好適である。この熱処理における雰囲気温度は、(T<sub>g</sub>-10)℃乃至(T<sub>g</sub>+5)℃がよいが、この工程の温度は、上記延伸工程における延伸温度よりも2~20℃高くするのが効果的である。また処理時間は通常10~30秒である。

【0090】この熱処理工程では、フィルムを緊張させて、行なうのがよい。具体的には、フィルムの走行方向にフィルムの収縮応力に打ち勝つ程度の張力をかけるのがよい。またフィルムの幅方向へは張力をかけなくても、ある程度かけてもよい。

【0091】さらに、この工程では、フィルムの走行方向に積極的に張力をかけて、さらにフィルムを延伸してもよい。延伸の倍率は所望のレターデーション値を得るために必要な倍率を選択すればよい。かかる延伸倍率としては、例えば、延伸工程及び熱処理工程での延伸を合わせた総合延伸倍率を2倍とする場合、延伸工程で1.5倍延伸したとき、熱処理工程の延伸倍率は1.33倍となる。

【0092】しかし、一般のポリカーボネートを用いる場合は、延伸フィルムのレターデーション値は延伸倍率と温度からのみでは一義的には決まらない場合がある。例えば、本発明において二段階に延伸する工程では、延伸温度と倍率とが得られるフィルムのレターデーション値に著しく影響するからである。このような場合は延伸温度と延伸倍率とを所望のレターデーション値が得られるように試行錯誤によって決めることができる。

【0093】延伸を2段階で行い、延伸の温度と倍率とを上記のごとく変えるのは、得られるフィルムの屈折率

が位相差フィルムに特に好ましい特性を与えるからである。即ち、フィルムの一軸延伸によって、n<sub>x</sub>(延伸方向の屈折率)は著しく大きくなり、n<sub>y</sub>は相対的に小さくなる、また、フィルム厚み方向の配向の程度を示すn<sub>z</sub>が著しく小さくなる。この結果このような位相差フィルムを表示装置に用いた場合、その見る角度によって視野角特性が悪化する(レターデーション値が大きく変化する)という問題がある。この改善のために、2段目の延伸をより高い温度で実施し、延伸される高分子の分子軸に沿う回転を自由にさせてn<sub>y</sub>とn<sub>z</sub>とを極力等しくするようにフィルムの微細構造を制御するのがよい。

【0094】(工程7:冷却~巻き取り)延伸終了後のフィルムは冷却工程にて冷却し、構造を固定した後、通常ロール状に巻き取る。この際の冷却はフィルムを延伸又は熱処理の温度よりも5℃以上低く設定したロール表面に接触させて実施すると、フィルムを急冷する際残る波皺が消失するので特に好ましい。フィルムはナーリング付与で巻き取るか、もしくはマスキングフィルムと共に巻きしてロール状に巻き上げて製品とする。

【0095】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例における本発明の測定、効果の評価は次の方法によった。

(1) 全光線透過率及びヘーズの測定

フィルムの幅方向3カ所からサンプルを採取した。サンプルの全光線透過率を日本電色工業(株)製の色差・濁度測定器COH-300Aを用いて測定した。各サンプルについて5点測定し、幅方向3サンプルについての計15点の平均値を全光線透過率とした。なおこの測定はJISK7105に準ずるものである。

【0096】(2) フィルム中の含有溶媒量の測定

溶媒を含有したフィルム約5gを採取し、220℃の熱風乾燥機で1時間乾燥させた後室温まで冷却した。その際、当該乾燥前後の重量を化学天秤で精秤し、その変化率を求めた。これにより固形分基準の溶媒含有量を求めた。具体的には、フィルム(幅は約1m)を幅方向に5等分して測定した。そしてこれを3回、別々の幅方向について実施し、その平均値を求める方法によった。当該乾燥前の重量をa、乾燥冷却後の重量をbとした場合、固形分基準の溶媒含有量の個々の測定値は、次式で表すことができる。

$$\{(a-b)/b\} \times 100\%$$

【0097】(3) フィルムの中心線平均表面粗さ(R<sub>a</sub>)の測定

中心線平均表面粗さ(R<sub>a</sub>)とはJIS-B0601で定義される値であり、本願明細書における数値は、

(株)小坂研究所の接触式表面粗さ計(Surfcorder、SE-30C)を用いて測定した。R<sub>a</sub>の測定条件は下記のとおりであった。



触針先端半径：2 μm、測定圧力：30 mg、カットオフ：0.08 mm、測定長1.0 mm。

データは、同一試料について5回繰り返し測定し、その測定値（μm単位による小数点以下4桁目までの値）について、最も大きな値を一つ除き、残りの4つのデータの平均値の小数点以下5桁目を四捨五入して、小数点以下4桁目までをnm単位で示した。

【0098】（4）面内レターデーション値（Re. 1）並びに遅相軸角度の測定

等方性フィルム（延伸前フィルム）については、幅方向サンプル全幅についてレターデーション連続測定器（新王子製紙（株）製の商品名KOBRA-21SDH）により10mm間隔でレターデーション値と遅相軸角度とを測定した。測定波長は589.3 nmである。このデータより測定サンプル全幅方向におけるレターデーション値の差を求めた。すなわち、フィルム全幅方向の範囲のレターデーション値の最大値と最小値との範囲、Re. 1 = 最小値～最大値で表示し、均一性の尺度（単位nm）とした。

【0099】（5）厚み方向のレターデーション値（Re. 2）の測定

上記（4）項の測定と同様に全幅をサンプリングして、フィルムの幅方向に5等分した。5等分したサンプルから測定サンプル小片を切り出し、自動複屈折率測定装置（新王子製紙製の商品名、KOBRA-21ADH）で測定した。フィルムサンプルをその遅相軸または進相軸で回転させて入射角度を変えてレターデーションを測定し、これらのデータから屈折率 $n_x$ 、 $n_y$ 並びに $n_z$ を計算した。更にこれらの値から、 $Re. 2 = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$ （単位nm）を計算した。ここで、dは測定フィルムの厚みをあらわす。

【0100】（6）視野角特性の測定

自動複屈折率測定装置（新王子製紙（株）製の商品名KOBRA-21ADH）を用いてフィルムの法線方向のレターデーション $Re(0)$ とフィルムの法線と40度の相対角度で斜入射したときのレターデーション $Re(40)$ を測定し、その差の絶対値からレターデーションの変化率を求めた。

$\{|Re(0) - Re(40)| / Re(0)\} \times 100$

測定時のフィルムの斜め入射測定は遅相軸と進相軸の両者について行い、その平均値を視野角特性として表示した。この変化率の小さな方が視野角特性に優れることを意味する。

【0101】（7）熱寸法変化率

フィルムの幅方向3カ所からサンプルを採取した。測定サンプルの大きさは幅10mm、測定方向に150 mmとした。測定方向はフィルムの走行方向と走行方向に直角方向の2方向とした。測定方向に標点間隔を100 mmとし、所定温度（160℃）の恒温槽にて無荷重下で

2時間処理した後、室温に取り出し冷却して後測定した。寸法の測定は、恒温恒湿下、23℃、65% RHの条件下で、読取り顕微鏡を用いて実施した。寸法の変化率は熱処理前後の寸法から次のように求めた。

熱寸法変化率 =  $\{(\text{処理前の寸法}) - (\text{処理後の寸法})\} / (\text{処理前の寸法}) \times 100\%$

【0102】（8）ガラス転移温度 $T_g$ の測定

フィルムサンプル約10 mgを用い、加熱速度10℃/minでDSC曲線（DSC測定装置はDSC V40 B DuPont 2000を用いた）を求めた。この曲線の立ち下がり（変曲点）部をガラス転移点温度 $T_g$ とした。

【0103】（9）フィルム表面の押し傷状表面欠点  
フィルム全幅で、長さ方向に1 mのサンプルを採取し、光を反射しないような黒色またはそれに近い色に着色したテーブル上にこのフィルムを置いた。フィルムに斜め方向から蛍光灯の光を当て、その反射光でフィルム表面を目視して微小の欠点を検出し、押し傷状欠点として数を数えた。フィルムの特性の良否は欠点の大きさと、数とで判定した。押し傷状であるかどうかはフィルムの欠点部にアルミニウムを真空蒸着して微分干涉顕微鏡にて検鏡した。この押し傷状欠点は大きさが約100～500 μm程度のなだらかな突状（反対面は窪み状）になっていた。窪み状になっている部分を拡大して観察すると、その中央付近に引っかけた傷状の形態や微小な硬い異物がフィルム面を押し付けて生じたような形態のものが見られる場合があった。

【0104】（10）フィルム表面の微小突起状の表面欠点

フィルムの幅方向で3箇所サンプリングし、このサンプルの両面にアルミニウムを真空蒸着した。これを微分干涉顕微鏡、またはレーザー顕微鏡で観察し、大きさが直径約1～3 μmの微小な突起の数を数えた。微小な突起の形状はほぼ丸い形をしていた。微小突起の発生頻度を1平方ミリメートルあたりの数で表示した。

【0105】（11）フィルムの張力の測定

フィルムにかかる張力は、各工程の、特にフィルム引取り側の箇所（フィルムの各工程の出口）でフィルム搬送ロールの支持部にロードセルを設置して測定した。

【0106】（12）フィルムの厚み斑

フィルム全幅の厚み斑は、連続厚み計（アンリツ（株）製 フィルムシクネステスター KG601A）を用いて行なった。

【0107】（13）位相差フィルムの面内レターデーションの分布及び斑の測定

本発明の光学用フィルムを延伸することにより作成した位相差フィルムについて、フィルム全幅を5 mm間隔で測定した。分布（R）はフィルム全幅を5 mm間隔で測定したレターデーション値の、最大値と最小値との差（範囲、R）を求め、均一性の尺度（単位nm）とし

た。さらに、微小斑 ( $r$ ) は、あるレターデーション測定値の次の隣りの点との間、すなわち、10 mm間のレターデーション値の差を求め、その最大値をフィルム微小部分のレターデーションの最大値 (微小斑  $r$ ) とし、均一性の尺度 (単位 nm) とした。これが大きい場合にはフィルムを偏光板に挟んで見るときにその部分が筋状の色斑となって見える場合がある。測定のサンプル長は幅方向は全長を、長さ方向の場合には1 mとした。

【0108】〔実施例1〕ビスフェノールとして9、9-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) フルオレンが113.4 g (30モル%)、ビスフェノールAが159.6 g (70モル%) とホスゲンとから共重合ポリカーボネートを合成した。この共重合ポリカーボネート樹脂 (BCF-PC) の比粘度は、樹脂0.7 gを100 mlの塩化メチレンに溶解し、20℃で測定した。比粘度  $\eta_{sp}$  は0.61であった。この樹脂を120℃で16時間熱風乾燥し、次いで減湿空気により30℃まで冷却した。これを塩化メチレンに溶解して19重量%の溶液を作成した。この溶液を平均孔径3ミクロンのフィルターに通し異物を除去した。更にこの溶液の温度を15±0.5℃に調節して1500 mm幅のコートハンガーダイに導入し、続いて、約1060  $\mu$ mの液膜として、鏡面研磨したSUS-316Lよりなるベルト支持体上に流延した。流延を開始する直前の支持体の温度 (表面温度) を9℃に設定した。流延されたフィルムを次のようにして乾燥した。

【0109】 (第1区画) 乾燥の初期段階においては支持体裏面に30℃の温風を吹きつけて加熱し、フィルムの雰囲気温度を20℃としてフィルムの変形 (レベリング不良、液面の微小な浪打) が起こらないように注意して乾燥させた。(溶液製膜の場合、キャスト直後の状態は溶液の膜、即ち液膜と呼ぶのが実際に近いが、ここではフィルムと呼ぶことにする)。(第2区画) ついで、温風吹きつけにより、雰囲気温度を45℃とし、フィルム中の塩化メチレン濃度が35重量%程度になるまで乾燥した。(第3区画) ついで、温風吹きつけにより、雰囲気温度が50℃で乾燥し、フィルム中の溶媒量を25重量%とした。更に、(第4区画) において、55℃の雰囲気温度で乾燥した。この時のフィルム中の溶媒量を20重量%とした。(第5区画) において、フィルムを支持体と共に15℃の雰囲気中で冷却した。この工程の終了点におけるフィルム中の溶媒量は18重量%であった。

【0110】次に、上記フィルムを支持体より室温下で剥離した。剥離時のフィルムの引き取り張力はフィルム1 m幅換算で5 kgであった。フィルムを更にピンテンター方式の乾燥機に送り込み乾燥しつつ搬送した。

【0111】ピンテンター乾燥機は6つのゾーンに分割された方式のものをを用いた。ピンテンター中において、入口からフィルムの乾燥が進み、それにしたがってフィルムの幅方向が収縮するので、この幅の収縮に合わせて

ピンテンターのレーン幅も狭めるようにして乾燥させた。すなわち、ピンテンター工程の後半になるに従って熱風温度を上昇させフィルムの乾燥を促進させた。この際フィルムの分子配向が極力起こらない様にピンテンターのレーン幅を設定するようにした。前半の熱風温度を110℃、130℃、130℃とし、中間の4、5ゾーンの温度を130℃、130℃として、この5ゾーン部でフィルムをピン突き刺し部から切り離した。更に6ゾーンで120℃の熱風温度とした。ピンテンターの出口において、室温の冷風を吹き付けて冷却し、フィルムの引き取り張力を6 kg/(1 m幅相当) として引取った。このときのフィルム表面の鉛筆硬度は両面共に1Bであった。

【0112】さらに引続き、ロール懸垂型の乾燥機へ通膜した。このロール懸垂型乾燥機は3つの部屋に分割し各部屋の熱風温度を変えることが出来るようにした。最初の熱風温度を150℃、2番目の熱風温度を160℃として、3番目の部屋の熱風温度を180℃とした。ロール懸垂型乾燥機におけるフィルムの引き取り張力を1.8 kg/平方cmとして引取った。

【0113】かくして得られたBCF-PCの等方性ポリカーボネートフィルムの特性は下記の通りであった。フィルムの幅: 1300 mm、フィルム厚み: 200  $\mu$ m、厚み斑: 4  $\mu$ m、160℃における熱寸法変化率: タテ、ヨコ共0.05%、全光線透過率: 90.5%、ヘーズ: 0.13%、残存溶媒量: 0.3%、表面粗さ  $R_a$ : フィルム両面共2.0 nm、表面の微小突起の数: フィルム両面共10個/1平方mm、表面の押し傷: 2個/1平方メートル (両面合わせて)  $T_g$ : 195℃、レターデーション値  $Re. 1$ : 2~5 nm、 $Re. 2$ : 19 nm、遅相軸角度の幅方向分布: -6度~+6度。

【0114】〔参考例1〕実施例1においては、ピンテンター乾燥 (乾燥2) が済んだフィルムをロール懸垂型乾燥機 (乾燥3) に送りさらに乾燥させた。この工程においてロール懸垂型乾燥機に送り込む直前のフィルムの表面硬度を変え、フィルム表面の押し傷の解消を図る実験を行なった。実施例1と同様にして製膜を行ない、厚み250  $\mu$ mの未延伸フィルムを作成した。ロール懸垂型入り直前のフィルム表面硬度はこのフィルムが含有する塩化メチレンの量によって決まるのではないかと推定されたので、ピンテンターの乾燥温度を変えて、フィルム中に残存する塩化メチレンの量を変えたフィルムをロール懸垂型乾燥機に通膜する実験を行なった。この結果では残存塩化メチレンの多い、即ち軟らかいと考えられるフィルムで押し傷が発生しやすい訳

ではなく、押し傷はフィルム表面の硬度が高いほうが発生し難いことが解った。フィルムの表面硬度は硬度を変えた鉛筆を準備し、これでフィルム表面を引っかけて測定した。フィルムの表面硬度と含有塩化メチレンの量との関係はなさそうであった。比較的厚みの厚いフィルムにおいてはフィルム中の塩化メチレンが断面全体に均一に分布していないので表面硬度は残存塩化メチレン量と一義的には関係しないものと思われる。この結果ロール懸垂型乾燥機に送られるフィルムの表面硬度が2B以上に硬ければ押し傷は生じ難いことが解った。

【0115】〔比較例1〕ビスフェノールAのみをビスフェノール成分とする芳香族ポリカーボネート樹脂(BPA-PC)ペレット(帝人化成(株)製の「パンライトC-1400QJ」、粘度平均分子量38,000)を120℃で16時間熱風乾燥し、次いで減湿空気により30℃まで冷却した。この芳香族ポリカーボネート樹脂ペレットを塩化メチレンに溶解させ、18重量%の溶液を準備した。この溶液を平均目開き7 $\mu$ mと1 $\mu$ mのフィルターに通し異物を除去した。更にこの溶液の温度を15 $\pm$ 0.5℃に調節して1500mm幅のコートハンガーダイに導入し、続いて、液膜の厚みを変えて実施例1と同じ製膜装置の支持体上に流延した。流延を開始する直前の支持体の温度(表面温度)を9℃に設定した。流延されたフィルム(液膜)をキャストオープン(主に温度条件を変えて乾燥させた)。

【0116】得られたフィルムの厚みとフィルムの特性との関係は下記の通りであった。すなわち、フィルムが比較的薄い10 $\mu$ m以下の場合には、フィルムの表面に微細な突起が少数しか観察されなかったが、厚みが100 $\mu$ mを超えるとフィルムのベルト接触面に微細な突起が多数形成(ポリカーボネートの溶媒結晶化によって形成されたものと思われる)されて、フィルムの表面へズが上昇するようになった。厚みを増やすと共にこの影響によるへズが増大し、フィルム厚みが150 $\mu$ m程度以上になるとフィルムが明らかに白濁し始めた。この際にもフィルムは支持体に接触した面が著しく粗れていた。このフィルム厚みにおいてキャストの液膜乾燥条件を色々変えてみても得られるフィルムは透明性を損なわれたままだった。このようにBPA-PCでは透明性に優れ、厚みが厚く、しかも、フィルムの表面の微細な突起が存在しないフィルムを得ることができなかった。

【0117】〔実施例2、比較例2〕ビスフェノール成分として9、9-ビス(3-メチル、4-ヒドロキシフ\*

\*エニル)フルオレン253.3g(67モル%)、ビスフェノールA75.2g(33モル%)とホスゲンとから共重合ポリカーボネートを合成した。この共重合ポリカーボネートの比粘度 $\eta_{sp}$ は0.618であった。この樹脂を120℃で16時間熱風乾燥し、次いで減湿空気により30℃まで冷却した。これを塩化メチレンに溶解して19Wt%の溶液を作成した。この溶液を平均孔径3ミクロンのフィルターに通し異物を除去した。更にこの溶液の温度を15 $\pm$ 0.5℃に調節して1500mm幅のコートハンガーダイに導入し、続いて、約740 $\mu$ mの液膜として鏡面研磨したSU-S-316Lよりなるベルト支持体上に流延した。流延を開始する直前の支持体の温度(表面温度)を9℃に設定した。流延されたフィルムを実施例1と同様にして乾燥し、支持体から剥ぎ取った。この工程の終了点におけるフィルム中の溶媒量は18重量%であった。以下実施例1と同様にして、ピンテンター乾燥(乾燥2)を実施した。さらに3つの部屋に分割し各部屋の熱風温度を変えることが出来るようにしたロール懸垂型乾燥機(乾燥3)により、最初の部屋の熱風温度を150℃、2番目の熱風温度を170℃として、3番目の部屋の熱風温度を190℃とした。ロール懸垂型乾燥機におけるフィルムの引取り張力を2.0kg/平方cmとして引取った。

【0118】かくして、得られたBCF-PC共重合ポリカーボネートフィルムの特性は下記の通りであった。

フィルムの幅:1300mm

フィルム厚み:140 $\mu$ m

残存溶媒量1.1重量%

【0119】この後フィルムをフロート方式の加熱装置に送り延伸前の予熱温度を190℃とし、ついで、フロート方式の延伸機により2段階に延伸した。得られるフィルムのレターデーションが1/4 $\lambda$ (No.1)、1/2 $\lambda$ (No.2)等に極力近くなるように延伸倍率と温度とを精密に調整した。延伸条件並びに得られたフィルムの特性を表1に示した。

【0120】表1でNo.1、No.2は実施例2、No.3は比較例2に対応する。比較例2は1回目の延伸のみで製膜したものである。なお、得られたフィルムの特性は、残存溶媒量がNo.1、2共に0.5重量%、Tg:226℃であった。

40 【0121】

【表1】

	No.	第1回目延伸 (温度、℃/倍率、倍)	第2回目延伸 (温度、℃/倍率、倍)	レターデーション (nm)	レターデーションの斑 (分布R、nm) / (微小r、nm)	視野角特性 (%)
実施例2	1	226/1.70	228/1.18	140	3/2	8
実施例2	2	225/1.90	228/1.31	270	3/1.5	8
比較例2	3	228/1.68	-	270	6/2	12

【0122】この結果、No.1、No.2の場合、レターデーションの斑R、rとも小さい優れた位相差フィルムを得ることができた。一方比較例であるNo.3で

はレターデーション斑も視野角特性も大きく、位相差フィルムとして好ましくないものであった。

50 【0123】



【発明の効果】本発明の光学用フィルムはレターデーションが低く等方性に優れ、耐熱性、透明性に優れるものである。また微小な突起や押し傷状の微細な表面欠点を極力少なくしたものであるため、液晶表示装置や、エレクトロルミネッセンス表示装置等の電極基板用フィルム、光ディスク用の保護フィルムなどとして有用である。ま\*

\*た、この光学用フィルムを延伸した延伸フィルムは、耐熱性が著しく改良されたものであるため、屋外で使用される例えば車載用の各種（液晶）表示装置、タッチパネル等における位相差フィルム等の光学部品として極めて有用である。

# フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	タームコード <sup>*</sup> (参考)
B 2 9 L	7:00	B 2 9 L	7:00
C 0 8 L	69:00	C 0 8 L	69:00
(72)発明者	芝田 純一	F ターム(参考)	2H049 BA06 BA42 BB44 BC03 BC09
	愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社		BC22
	社松山事業所内		4F071 AA50 AA80 AA86 AF15 AF30
(72)発明者	八幡 一雄		AF35 AF45 BA02 BB02 BC01
	愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社		BC02 BC12 BC14 BC16
	社松山事業所内		4F205 AA28E AG01 AH73 ARO4
(72)発明者	広田 実		ARO6 GA07 GB02 GC07 GN19
	愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社		GN21 GN24 GW21
	社松山事業所内		4F210 AA28 AG01 AH73 ARO4 ARO6
			QD01 QD04 QD16 QG01 QG18